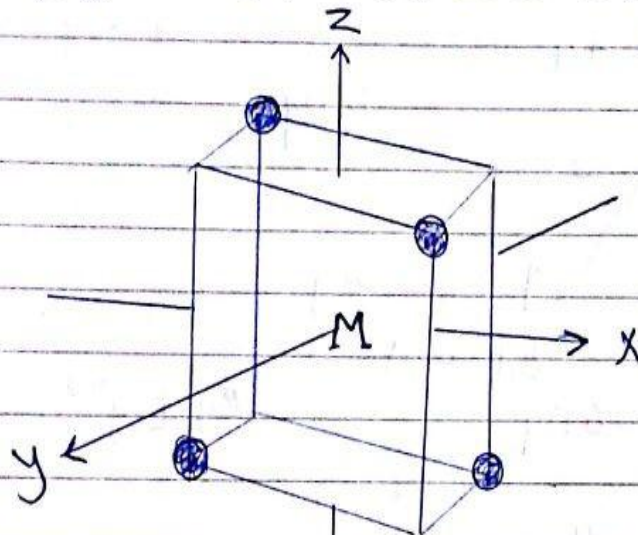
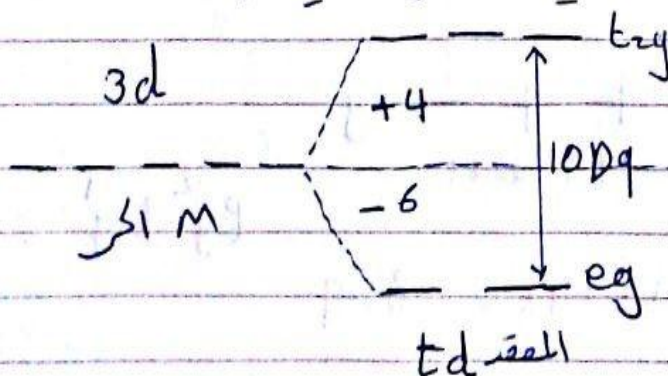


« الانقسام في الشكل رباعي القطع »
 Splitting in tetrahedral

إن الترتيب رباعي القطع td يتعلم تماماً بتناحه المكعب $Cubic\ symmetry$ لذلك يجب تصور الشكل رباعي القطع داخل مكعب



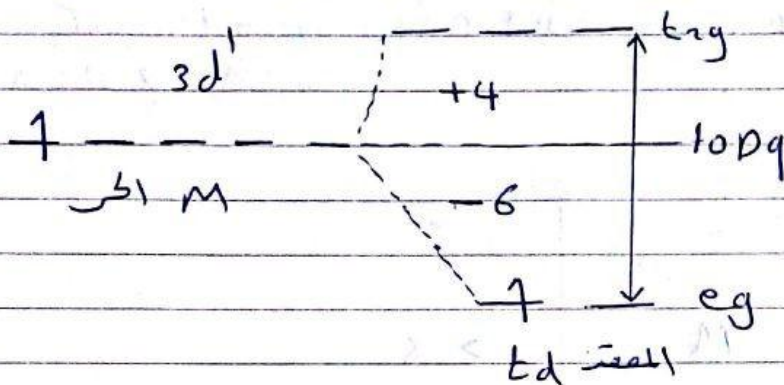
نرى من الشكل أن L الأربعة تكون بعيدة عن المحاور لذلك فإن L لا تقع بنفس اتجاه المحاور ونتيجة لذلك تكون L الأربعة بعيدة عن اوربيتالات eg وقريبة من اوربيتالات t_2g لذلك يكون الشاغل قليل بين L الأربعة واوربيتالات eg وشديد بين L الأربعة واوربيتالات t_2g لذلك ترتفع طاقة t_2g وتنخفض طاقة eg ويكون مخطط مستويات الطاقة للانقسام اوربيتالات d للشكل رباعي القطع عكس الانقسام للشكل ثماني القطع وكما في الشكل الآتي:



-107-

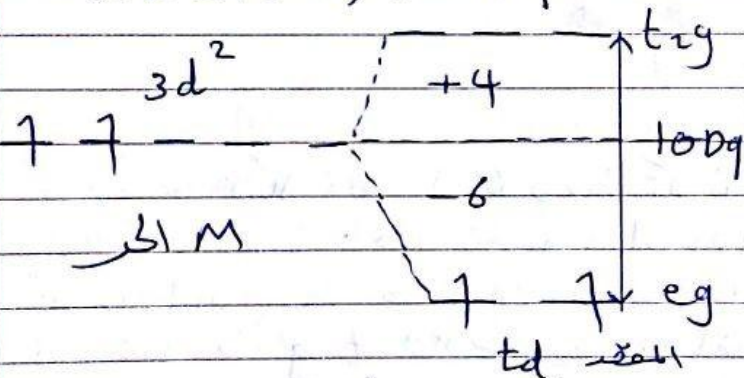
توجد حالة الريم العالي فقط للعقد رباعي القطع بسيط
 عدم تأثير مباشر على أي من أوربيبتالات d كما
 أن عدد $L = 4$ من حيث تسلسل مجال أقل مما
 هو عليه d .

والانتقطة العرة لانقسام اوربيبتالات d هي من d'
 وهي $3d'$ للعقد t_d تكون حسب المتخطات الآتية



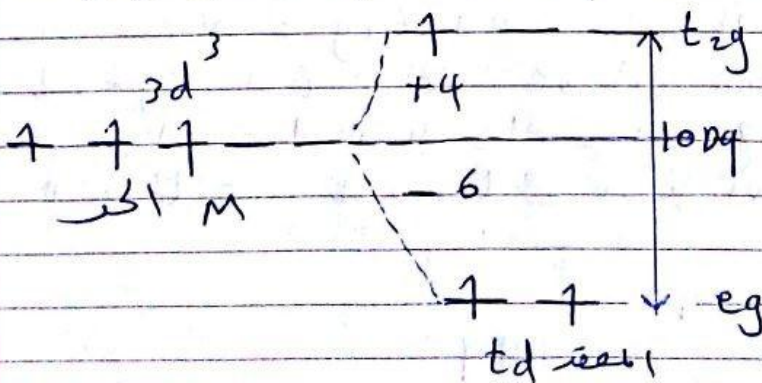
$$CFSE = 1(-6) = -6Dq$$

$e_g^1 t_{2g}^0$



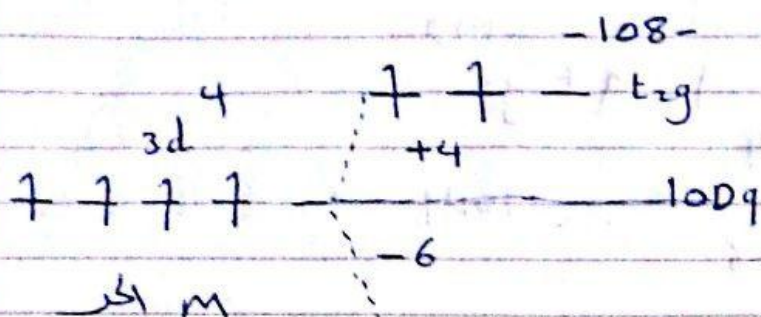
$$CFSE = 2(-6) = -12Dq$$

$e_g^2 t_{2g}^0$



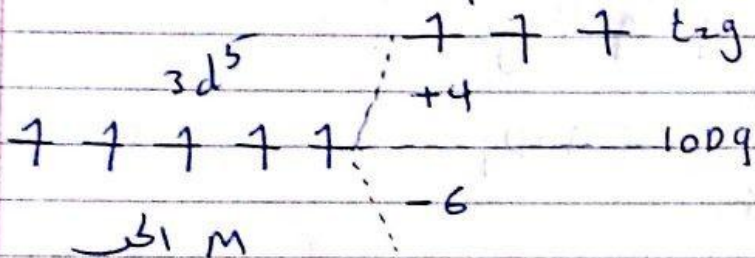
$$CFSE = 2(-6) + 1(+4) = -8Dq$$

$e_g^2 t_{2g}^1$



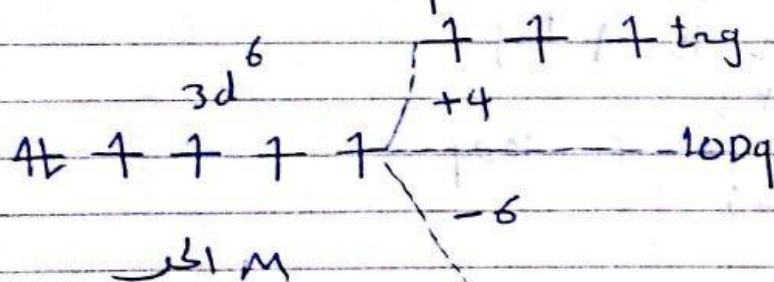
$$CFSE = 2(-6) + 2(+4) \quad e_g^2 t_{2g}^2$$

$$= -4Dq$$



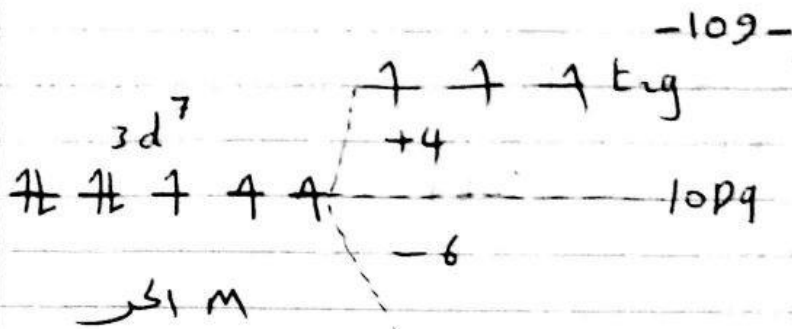
$$CFSE = 2(-6) + 3(+4) \quad e_g^2 t_{2g}^3$$

$$= 0Dq$$

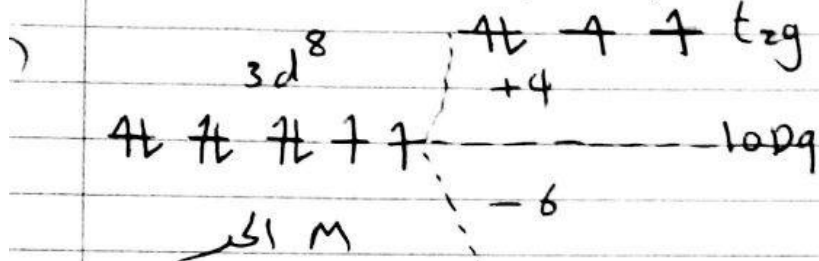
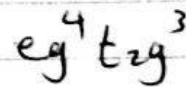


$$CFSE = 3(-6) + 3(+4) + 1P \quad e_g^3 t_{2g}^3$$

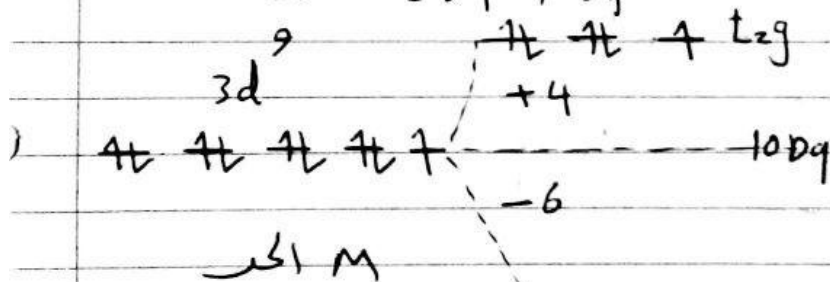
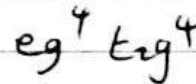
$$= -6Dq + 1P$$



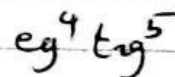
$CFSE = 4(-6) + 3(+4) + 2P$
 $= -12Dq + 2P$



$CFSE = 4(-6) + 4(+4) + 3P$
 $= -8Dq + 3P$



$CFSE = 4(-6) + 5(+4) + 4P$
 $= -4Dq + 4P$



سؤال : ارسم انفصام اوربيتالات d للمعقد $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ حسب نظرية CFT ثم احسب مقدار CFSE.

سؤال : ارسم انفصام اوربيتالات d للمعقد $[\text{CoCN}_4]^{2-}$ حسب نظرية CFT ثم احسب مقدار CFSE.

التحلل المائي في الوسط الحامضي : Acid Hydrolysis

تتضمن هذه التفاعلات استبدال احدى الليجانادات المتناسقة بواسطة جزيئة ماء لهذا السبب تسمى هذه التفاعلات بأسم تفاعلات التميؤ.



تحلل مائي في الوسط الحامضي

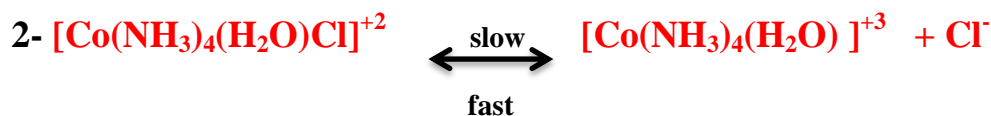
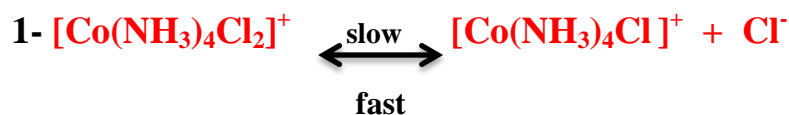


تحلل مائي في الوسط القاعدي

تخضع تفاعلات التحلل المائي في الوسط الحامضي لحركية من الدرجة الاولى لأن معدل سرعة التفاعل يعتمد على تركيز المركب المتفاعل وإن تركيز المذيب لا يطرأ عليه تغيير محسوس.

هذه الملاحظات لا تعني بالضرورة حصول التفاعل بميكانيكية $\text{S}_{\text{N}}1$ اذ يمكن للتفاعل ان يخضع لحركية من الدرجة الاولى حتى وإن كان ثنائي الجزيئة يتضمن شمول جزيئة ماء.

لوحظ ان معدل سرعة التفاعل للمعقد $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{+2}$ ابطأ بكثير من معدل سرعة تفاعل المعقدين $\text{cis-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ و $\text{trans-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$.



يمكن تحليل الفرق على اساس محصلة الشحنة على المركب المتفاعل . ان المركب $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ يعاني استبدال ايوني الكلوريد بخطوتين وعلى اساس محصلة الشحنة على المركب يعد معدل سرعة الخطوة الثانية أبطأ من الخطوة الاولى اذ كلما كانت محصلة الشحنة الموجبة كبيرة تزداد صعوبة ازاحة ايون الكلوريد ذي الشحنة السالبة وعلى اساس ميكانيكية SN1 يحصل استبدال ايوني الكلوريد من المعقد $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ بخطوتين كما هو موضح اعلاه.

ان انخفاض معدل سرعة استبدال ايون الكلوريد الثاني بسبب ازدياد محصلة الشحنة الموجبة على المعقد يؤيد ان الخطوة المهمة في الميكانيكية هي خطوة كسر الاصرة فلز – ليكاند مغادر ؛ وهذا الاستنتاج يؤيد ميكانيكية SN1 المقترحة.

ولو كانت الميكانيكية المقترحة هي SN2 لكان معدل سرعة استبدال ايون الكلوريد الثاني سريعا مقارنة بمعدل سرعة استبدال ايون الكلوريد الاول ، لأن ازدياد الشحنة الموجبة على المعقد يحذب اقتراب المجموعة النيوكليوفيلية من الأيون الفلزي.

ملاحظات مهمة:

1- ان استبدال جزيئات الامونيا في معقدات الكوبلت الامينية بواسطة ليكاندات كيليتية مثل en , dien , trien يؤدي الى انخفاض معدل سرعة التفاعلات ولكن ليس بنفس درجة انخفاض معدلات السرعة التي تحدثها محصلة الشحنة الموجبة على المعقدات.

dien : **diethylenetriamine** trien : **triethylenetetramine**

tetraen : **tetraethylenepentamine**

لاحظ الجدول التالي :-

المعقد المتفاعل مع الماء	ثابت معدل سرعة التفاعل
$[Co(NH_3)_5Cl]^{+2}$	$6.7 * 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$
Cis- $[Co(en)_2NH_3Cl]^{+2}$	$1.4 * 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$
Cis – $[Co(trien) NH_3Cl]^{+2}$	$0.67 * 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$
$[Co(en)(dien)Cl]^{+2}$	$0.52 * 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$
$[Co(tetraen)Cl]^{+2}$	$0.25 * 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$

ان مجموعات الالكيل تستطيع ان تعيق التأصر الهيدروجيني بين ذرات النتروجين والمذيب لذلك اختلاف معدلات السرعة يكفي لاقتراح قيام المذيب بالمساعدة على ازاحة ايون الكلوريد وذلك بواسطة الاتحاد المباشر مع ايون الكوبلت وان التمزوب يتضاءل بوجود مجاميع الالكيل.

2- ان التعويض على ذرات كربون مجموعة en أو غيرها من الليكاندات الكيليتية **chelating ligand** أو تعويض مجموعات كبيرة الحجم على ذرة النتروجين يؤدي الى زيادة معدل سرعة التفاعل (هذا الامر يدعم بشدة ميكانيكية SN1) وذلك لأن هذا التعويض يزيد من شدة الاعاقة الفراغية.

ولغرض تخفيف حدة الاعاقة الفراغية تكسر أصرة فلز- ليكاند مغادر ويتكون المركب الوسطي خماسي التناسق وبذلك يزداد معدل سرعة التفاعل.

وتحت هذه الظروف تستبعد ميكانيكية SN2 لأن المركب الوسطي سباعي التناسق يزيد من شدة الاعاقة الفراغية.

على سبيل المثال اذا أخذنا بنظر الاعتبار تفاعل التحلل المائي التالي :



حيث AA ترمز الى ليكاند ثنائي السن.

تم استخدام ليكاندات ثنائية السن مختلفة وتم قياس معدل سرعة التفاعل وكانت النتائج كما يلي :-

ليكاند ثنائي السن	رمز الليكاند	ثابت معدل السرعة
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	en	$3.2 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$
$\text{NH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CHNH}_2$	pn	$6.2 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$
$\text{NH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHNH}_2$	bn	$15 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)$	eten	$6 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$

يفسر سبب ازدياد معدل السرعة في التجارب 1 و 2 و 3 على أساس ازدياد الاعاقة الفراغية بسبب التعويض على ذرات الكربون.

اما في التجربة 4 فيعزى ازدياد معدل السرعة الى الاعاقة الفراغية الناتجة من تعويض مجموعة كبيرة الحجم على ذرة النتروجين لليكاند.

في الشرح اعلاه تكلمنا فقط عن ايون الكلوريد كمجموعة مغادرة ولاشك ان معدل سرعة التفاعل يعتمد على طبيعة المجموعة المغادرة كون التفاعل يتبع ميكانيكية SN1

لتفاعل التحلل المائي التالي:



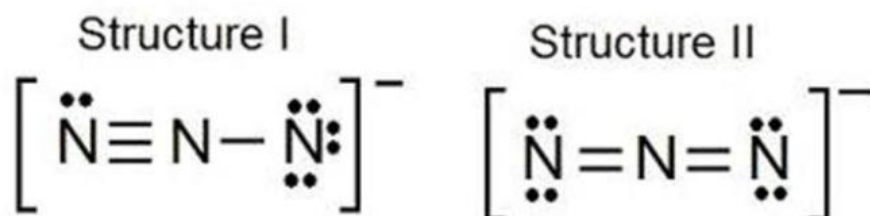
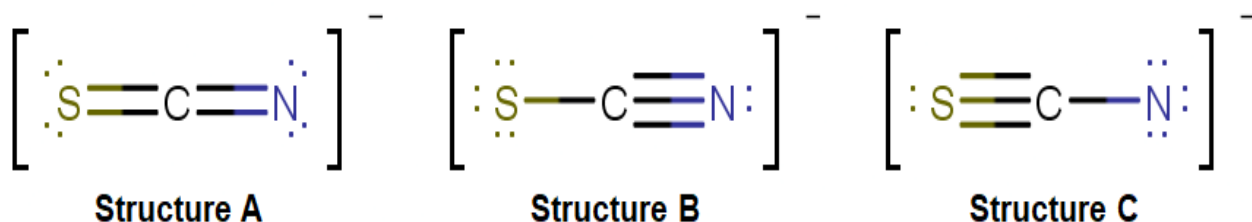
لوحظ في سلسلة المركبات $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{+2}$ انه عند تغيير المجموعة المغادرة x في التسلسل التالي يقل معدل السرعة.

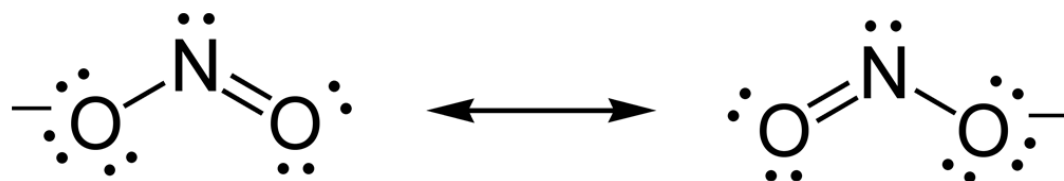


اي ان ليكاند HCO_3^{-2} كمجموعة مغادرة هو الاسرع تحللا في هذه السلسلة وليكاند NO_2^- هو الابطأ تحللا في هذه السلسلة ؛ هذا التسلسل يتماشى مع تسلسل ازدياد ثابت الاستقرارية للمركبات المتفاعلة الحاوية على هذه الليكاندات.

ليكاندات NCS^- ، N_3^- ، NO_2^- كمجموعة مغادرة تضي على المركب المتفاعل استقرارية اضافية (تزيد من استقرارية المعقد) بسبب تراكيب الرنين التي تزيد من قوة الاصرة فلز - ليكاند مغادر وبالتالي تكون سرعة التفاعل واطئة.

حالات الرنين لأيونات NCS^- ، N_3^- ، NO_2^- :

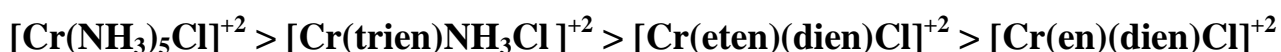




مثال : رتب المعقدات ادناه حسب سرعة التحلل المائي الحامضي مع ذكر الأسباب :-



الحل :



الاسباب : المركب رقم 2 هو اسرع تحلل بسبب عدم احتوائه على ليكاند كيليتي يليه المركب رقم (3) حيث قلت السرعة بسبب وجود ليكاند كيليتي رباعي السن يليه المركب (4) حيث الليكاند eten هو ليكاند en يحوي مجموعة أثيل معوضة على ذرة النتروجين فيكون اكثر سرعة من المركب رقم (1) الذي يكون الاقل تحللا بسبب وجود ليكاندين كيليتيين غير معوضين. ان وجود الليكاندات الكيليتية تقلل من سرعة التحلل المائي الحامضي بسبب ان مجاميع الالكيل تعيق التاصر الهيدروجيني بين المذيب والمعقد المتفاعل وكلما زاد حجم الليكاند الكيليتي او ازداد عدد الليكاندات الكيليتية في المعقد قلت سرعة التحلل المائي الحامضي.

سؤال : رتب المعقدات ادناه حسب سرعة التحلل المائي الحامضي مع ذكر الأسباب :-

